

Bibliographic data: JP 56152801 (A)

RADICAL POLYMERIZATION AND SYNTHETIC SUBSTANCE ADDITIVE

Page bookmark	<u>JP 56152801 (A) - RADICAL POLYMERIZATION AND SYNTHETIC SUBSTANCE ADDITIVE</u>	
Publication date:	1981-11-26	
Inventor(s):	HERUMUUTO ESHIYUBEI; KURUTO BUORUSHIETSUHI; BERUNTO BUEEGEMUNTO	
Applicant(s):	HENKEL KGAA	
Classification:	international:	<i>C08F2/00; C08F2/04; C08F2/06; C08F2/08; C08L1/00; C08L101/00; C08L21/00; C08L23/00; C08L27/00; C08L33/00; C08L33/02; C08L57/00; C08L67/00; C08L7/00; C08L77/00;</i> (IPC1-7): C08F12/08; C08F2/06; C08F20/00; C08L101/00; C08L27/06
	- European:	<u>C08F2/06; C08L57/00</u>
Application number:	JP19810035148 19810310	
Priority number(s):	DE19803009159 19800310	
	View INPADOC patent family	
	View list of citing documents	
Also published as:	<ul style="list-style-type: none">• <u>EP 0035729 (A2)</u>• <u>EP 0035729 (A3)</u>• <u>DE 3009159 (A1)</u>	

Abstract not available for JP 56152801 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0035729 (A2)

[Translate this text](#)

A process for the free-radical polymerisation of acrylic acid and methacrylic acid, esters and amides thereof, acrylonitrile and styrene using a liquid medium which is a melt of organic compounds which are solid at room temperature, preferably saturated or unsaturated, straight-chain or branched fatty acids having up to 30 (from 8 to 26) carbon atoms, or derivatives thereof (esters, amides or fatty alcohols) having drip points of between 25 and 120 DEG C (40 to 110 DEG C). The ratio by weight between the monomers and the solid organic compounds is from 10 to 90:90 to 10 (25 to 75:75 to 25). The process allows the direct preparation of plastics

additives for plastics processing, specifically for the processing of elastomeric, thermoplastic polymers and thermosets, in particular by thermoforming.

⑪ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—152801

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和56年(1981)11月26日
C 08 F 2/06		6505—4 J	
C 08 L 101/00		6911—4 J	発明の数 3
// C 08 F 12/08		7919—4 J	審査請求 未請求
20/00		7133—4 J	
C 08 L 27/06		6946—4 J	(全 6 頁)

⑤ ラジカル重合法および合成物質添加剤

シユテート・アルテ・シユトラ
アセ 4 番

② 特 願 昭56—35148

⑦ 発 明 者 ベルント・ヴェーゲムント

② 出 願 昭56(1981) 3 月10日

ドイツ連邦共和国5657ハーン・
ヘンデルヴェーク 3 番

優先権主張 ③ 1980年 3 月10日 ③ 西ドイツ
(DE) ④ P 3009159.9

⑦ 出 願 人 ヘンケル・コマンディットゲゼル
シヤフト・アウフ・アクチエ
ン

⑦ 発 明 者 ヘルムート・エシユベイ
ドイツ連邦共和国6120ミヒエル
シユタット・ランドラートーア
ツカーマン—シユトラアセ 28 番

ドイツ連邦共和国4000デュツセ
ルドルフ—ホルトハウゼン・ヘ
ンケルシユトラアセ 67 番

⑦ 発 明 者 クルト・ヴォルシエツヒ
ドイツ連邦共和国2854ロツクス

⑦ 代 理 人 弁理士 青山葆 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

ラジカル重合法および合成物質添加剤

2. 特許請求の範囲

1. 室温で固体状の有機化合物の融解物中で重合
をおこなうことを特徴とする不活性希釈媒体を使
用する不飽和モノマーのラジカル重合法。

2. 重合を滴形成温度 25 ~ 120°C、特に 40
~ 110°C を有する室温で固体状の脂肪酸または
その誘導体中でおこなう第 1 項記載の方法。

3. 重合を C 原子数 30 までの室温で固体状の
脂肪酸および／またはその誘導体例えばエステル、
アミドおよび／または脂肪アルコールの融解物中
でおこなう第 1 項または第 2 項記載の方法。

4. 重合を 1 分子中の C 原子数が 8 ~ 26 の飽和
または不飽和の直鎖状または分枝状の脂肪酸およ
び／またはこれから誘導される 1 ~ 6 官能性脂肪
族または脂環式アルコールのエステルおよび／ま
たは部分エステルおよび／または C 原子数の合計
が 16 までのアルキル残基 1 ~ 2 個で N 原子が置

換されていてもよい脂肪酸アミド中でおこなう第
1 項から第 3 項いずれかに記載の方法。

5. 重合を 1 分子中の C 原子数が 8 ~ 26、特に
8 ~ 18 の脂肪族の天然または合成の所望によっ
て二重結合を有するモノアルコールまたはモノカ
ルボン酸およびジカルボン酸とのそれらのエステ
ル中でおこなう第 1 項から第 3 項いずれかに記載
の方法。

6. 重合をメタクリル酸またはそのエステル、ア
クリルニトリル、メタクリルアミドまたはスチレ
ン型のモノマーについておこなう第 1 項から第 5
項いずれかに記載の方法。

7. 室温で固体状の有機化合物に対するモノマー
の重量比が 10 : 90 ~ 90 : 10、特に 25 :
75 ~ 75 : 25 である第 1 項から第 6 項いずれ
かに記載の方法。

8. 弾性および熱可塑性のポリマーおよびジエ
ラストを熱変形によって加工するために加える
第 1 項から第 7 項いずれかに記載の方法によって
製造される合成物質添加剤。

9.ポリビニルクロリド、ビニルクロリドの混合ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメタクリレート、ポリウレタン、ポリアミドおよびポリエステルのようなポリマーを加工するための第1項から第7項いずれかに記載の方法によって製造される合成物質添加剤。

3.発明の詳細な説明

本発明は反応媒体として不活性希釈剤を使用する不飽和モノマーのラジカル重合法に関する。この新規な方法は重合媒体を分離せずに多くの添加目的用にさらに加工できるポリマー含有塊の製造を可能にする。特に本発明はアクリル酸およびメタクリル酸、これらの誘導体並びにスチレンのラジカル重合法に関する。本発明方法によって得られるポリマー含有塊は合成物質の加工、特にポリビニルクロリドの加工に対して非常に有効な添加剤となる。

塊状重合の場合、モノマーは希釈媒体を用いないので重合して流体から高粘度状態を経て固体状態へ変化する。すべての重合反応、特に反応性の

あり室温または後処理温度では粉末状またはワックス状固体となり従って常套の流動性重合媒体からの分離操作をおこなうことなく固状塊としてポリマーの後処理を可能にする流動性重合媒体を見い出すことである。本発明のさらに特別な課題は、合成物質の加工に関してアクリルエステル基材、メタクリルエステル基材およびスチレン基材への流動促進剤、分離剤または他の合成物質添加剤のようなポリマー助剤の合成用重合媒体を見い出すことであり、この場合室温で固体の重合媒体は合成物質の加工のその後の工程に対して都合の悪い影響を及ぼさない不活性な物質あるいは第2義的な作用成分となる。

本発明によればこの課題は、室温で固体状の有機化合物の融解物中で重合をおこなうことを特徴とする不活性希釈剤を使用する不飽和モノマーのラジカル重合法によって解決される。就中、重合は滴形成温度(Tropfpunkten)25〜120°C、特に40〜110°Cを有する室温で固体状の脂肪酸またはその誘導体中でおこなう〔「脂肪、石け

高いモノマー例えばメチルアクリレート、アクリル酸またはテトラフルオロエチレンの場合に必要な反応熱の除去は解決し難い問題である。その上得られるポリマーは粘度が高いために反応容器から除去しさらに処理することが困難となる。

溶液重合の場合はモノマーを使用溶媒中に溶解させ、生成するポリマーは可溶性または不溶性にすることができる。溶媒としては実際上は水または低分子量有機溶媒例えば脂肪族または芳香族の炭化水素、エステル、エーテル、アルコールまたはケトンが用いられる。反応塊の粘度は溶液重合の場合の方が塊状重合の場合に比べて非常に低くなるが、ポリマーから溶媒を除去するための設備だけでなく、溶媒の回収と精製のために一般に相当な付加コストを必要とする。溶液を例えばラッカーまたは接着剤として使用する場合のポリマーはたいいていこの方法によって製造され、従ってポリマーは流動性、即ち溶解された状態で使用される。

本発明の課題は、常套の重合温度では流動性が

ん、塗料(Fette, Seifen, Anstrichmittel) (1954年)、第1028頁参照]。重合に適した室温で固体状の脂肪酸のC原子数は1分子あたり特に30までである。このことはこれらの誘導体、例えばエステル、アミドおよび／または脂肪アルコールにも適用される。

特に好ましい群は、1分子中のC原子数が8〜26の飽和または不飽和の直鎖状または分枝状の脂肪酸および／またはこれらから誘導される1〜6官能性脂肪族または脂環式アルコールのエステルおよび／または部分エステルおよび／またはC原子数の合計が16までのアルキル残基1〜2個でN原子が置換されていてもよい脂肪酸アミドである。該アルキル残基は所望によりN原子成分と共に環を形成していてもよい。

本発明に適した脂肪酸は前述のように1分子あたりのC原子数が30まで、特に8〜26のものである。さらにこれらの脂肪酸は二重結合を有していてもよく、また直鎖状および分枝状であってもよい。またこれらの脂肪酸は水酸基1〜2個ま

たはいくつかの塩素原子で置換されていてもよい。しかしながら塩素原子数は6を越えるべきではない。適当な脂肪酸は天然物から得てもよく、また周知の方法によって合成してもよい。さらに、C原子数が30までの幾分比較的長い鎖を有するいわゆるモンタン酸も有用である。脂肪酸自身の他に、1～6官能性の脂肪族または脂環式アルコールとのエステルまたは部分エステルも有用である。アルコールとしてはC原子数18までのモノアルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールが挙げられる。多官能性アルコールの中にはエタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビットまたはマンニットが挙げられる。脂肪酸と多官能性アルコールとの誘導体の場合、水酸基は部分的にエステル化されていてもよい。適当な脂環式アルコールはシクロヘキサノールまたは1,4-シクロヘキサンジオールである。

本発明方法に適したアミドは前記特性を有する脂肪酸から誘導される。この場合、N原子はアル

キル残基1～2個で置換されていてもよい。N原子上の置換基としてはメチル残基、エチル残基、プロピル残基、ブチル残基およびオクチル残基が挙げられる。アルキル残基が環を形成する場合には、5員環および6員環が好ましい。

本発明による重合法のさらに好ましい実施態様は1分子あたりのC原子数が8～26、特に8～18で所望によって二重結合を有する脂肪族の天然または合成モノアルコール中で重合をおこなう。モノカルボン酸およびジカルボン酸とこれらのエステルも有用である。前記モノアルコールは二重結合1～2個有していてもよく、相当する脂肪酸アルキルエステル、特に脂肪酸メチルエステルの還元によって容易に得られる。エステル化成分としては酢酸またはプロピオン酸のよう短鎖モノカルボン酸の他に、アジピン酸、セバシン酸またはテレフタル酸のようなジカルボン酸が挙げられる。

滴形成温度による境界条件を維持する限り脂肪酸自体の他に脂肪酸の多数の誘導体が有用である。

この種の化合物の概要は雑誌「合成物質、プラスチック(Kunststoffe、Plastics)」第3巻(1975年)、第17頁以下および雑誌「合成物質(Kunststoffe)」第66巻(1976年)、第697頁以下に記載されている。

本発明方法に使用するモノマーとしてはエチレン性不飽和型のもの、例えばアクリル酸、メタクリル酸、これらのエステル、アクリルニトリル、メタクリルアミドまたはスチレンが適している。個別的にはアクリル酸、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸-2-エチルヘキシルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステルあるいはブタンジオール、エチレングリコールまたはテトラヒドロフリルアルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルが例示される。さらにアクリルニトリル自体およびN原子が置換されていてもよいアクリルアミド例えばメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミドまたはn-ブチルアクリルアミ

ドも適している。さらにまたα-メチルスチレン、p-クロルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、イソプレンおよびジシクロペンタジエンも有用である。

合成物質加工、特にポリビニルクロリドの熱可塑性加工に対して有効な添加物となるポリマーまたはコポリマーを与えるモノマーまたはモノマー混合物が好ましい。この場合、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステルおよびアクリル酸ブチルエステルならびにアクリル酸エチルエステルとの混合物、メタクリル酸メチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ブチルエステルおよびスチレンとの混合物が重要である。例えばいわゆる流動促進剤の調製にはメタクリル酸メチルエステルとアクリル酸エチルエステルとのコポリマーが適している。アクリル酸ブチルエステルから得られるポリマーは、一定の周知の量比が保たれるならばポリビニルクロリドの加工の際の分離剤として適している。

本発明方法に用いられる不活性希釈剤は重合温

度においては比較的粘度は低く、せいぜい中くらいの粘度である。これらは容易に攪拌できる流動性のものである。従って重合熱の除去は比較的容易におこなわれ、多量の成分も良好に制御される。室温で固体状の不活性希釈剤に対するモノマーの重量比は10:90~90:10、特に25:75~75:25である。これは実際にはポリマー含有塊を含む最終生成物の所望の性状に応じて決められる。

重合開始剤としてはパーオキシド、例えばジアセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドまたはクメンヒドロパーオキシドのようなヒドロパーオキシド等の周知常套のラジカル形成剤が適している。しかしながらアゾイソ酪酸ニトリルのようなアゾ化合物が好ましい。重合は固体状の不活性希釈剤を有効に仕込み融解させておこなう。これに所定の反応温度下でモノマーを添加する。モノマーまたはモノマー混合物中に分散させた重合開始剤はゆっくりと作用させるのが有効である。出発温度は重合が速やかに起こるように選定する。

ーの共重合、例えばメタクリル酸メチルエステルとメタクリル酸ブチルエステルとの共重合の場合、重合は望ましくない塊状物を形成させることもある粘着性相を通る。このような場合には特別な乳化剤をモノマーに基づき0.1~1.5重量%併用するのが好ましい。何故ならばこのような乳化剤は凝結を効果的に妨げ、微粒子の大きさにも都合のよい影響を与えるからである。非水系用のこの種の乳化剤としては例えばメチルメタクリレートとラウリルメタクリレートまたはエチルヘキシルアクリレートとのポリマーまたはグラフトポリマー、ポリー2-エチルヘキシルアクリレート自体、またはアクリルモノマーおよびメタクリルモノマーとこれらのコポリマーが挙げられる。有用な乳化剤についての概要は例えば「非水性懸濁液(Non aqueous dispersions)」[エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)、インターサイエンス・パブリッシャーズ(Interscience Publishers)、

バッチ式重合の場合、反応は一般に2~6時間で終了する。

もちろん重合は連続的におこなってもよく、例えば流動化させた不活性希釈剤と重合させるモノマーとを供給した反応管内において最初の一部をおこなう。この場合開始剤は同時または別々に添加してもよい。最初の反応段階をおこなった後、その後の反応は受容器内でおこなうことが可能である。

メタクリル酸メチルエステルやアクリル酸エチルエステルのような低級アルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合の場合およびスチレンの重合の場合は、重合を懸濁重合または沈殿重合としておこなう。脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体の融解物にはモノマーは溶解するがポリマーは不溶である。反応処理に応じて多かれ少なかれ微細に分配されたポリマー沈殿物または粒径が0.1 μ ~3mmの微粒子が微細に分散された懸濁液が得られる。

溶解性または不溶性ポリマーを形成するモノマ

ニユー・ヨーク(New York)]に記載されている。

本発明方法によって調製されるポリマーの分子量は約500~5000000、特に1000~500000であり、この場合反応媒体は通例テローゲン作用をわずかに示すだけである。脂肪族メルカプタンのような常套のテローゲンをさらに併用することによって、他の重合法から知られているように分子量を小さくすることができる。ジビニルベンゾールまたはジシクロペンタジエンのような2官能性および多官能性モノマーを併用することによって不溶性ゲルが形成されるまで分子量は高められる。

得られるポリマー含有塊は含まれるポリマー、および脂肪アルコール誘導体および脂肪酸誘導体の種類ならびに含まれる両成分の重量比によってワックス状、固体状~粉末状の生成物となる。融解物または冷却した融解物の処理は噴霧冷却またはワックス状脂肪酸誘導体の処理における他の周知の方法によっておこなう。多くの場合、ポリマー含有塊は室温または所望により冷却下で微粉末

に粉碎してもよい。

本発明方法によって得られる反応生成物は熱変形下における熱可塑性ポリマーおよびジエロプラストの加工に用いることのできる有用な合成物質添加剤となる。本発明によって得られる合成物質添加剤はポリビニルクロリドまたはビニルクロリドの混合ポリマーの熱可塑性加工に特に適している。これらはこの主要な利用分野の他に、適当な条件が与えられるならば明らかに他のポリマーの熱可塑性加工にも使用できるものである。これらは一定の条件下ではポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンと酢酸ビニルとの混合ポリマー、ポリメタクリレート、メチルメタクリレートと他のモノマーとの混合ポリマー、ポリウレタン、ポリアミドおよび特に直鎖ポリエステル等の加工に使用される。

実施例1～10

ポリマーの製造

攪拌器、温度計および滴下漏斗を備えた2ℓのガラス製プランフランジ装置(Planflanschapparatur)

内に室温で固体の脂肪誘導体を入れ、30～120℃に加熱して液化させる。2～6時間でモノマーと重合開始剤を均一に滴下し、反応を完結させるためにさらに30分間反応をおこなう。いくつかの場合、微細なポリマーエマルジョンまたはポリマー懸濁液を得るためにポリマー乳化剤または保護コロイドを融解物に添加する。冷却したポリマー含有塊は剥離または粉碎によって小さく碎いた。

以下の表-1には実施例番号と反応媒体、モノマーおよび開始剤(AIBN:アゾイソ酪酸ニトリル、DA:ジアセチルパーオキシド)の種類を示す。必要な場合には乳化剤として常にポリ-2-エチルヘキシルアクリレートを使用した。重合温度および重合時間も示す。ほとんど均一な溶液または微細な懸濁液が得られた。

表 - 1

実施例	媒 体	モノマー	開始剤	乳 化 剤	温度/時間	生成物
1	脂肪アルコール(C ₈ ~18)のステアリン酸エステル 200g	ブチルメタクリレート 100g	AIBN 1.66g	—	95°C/2h	溶 液
2	脂肪アルコール(C ₈ ~18)のステアリン酸エステル 200g	エチルアクリレート 100g	AIBN 1.66g	—	80°C/4.5h	懸濁液
3	脂肪アルコール(C ₈ ~18)のステアリン酸エステル 190g	スチレン 95g	AIBN 1.66g	15g	80°C/3.5h	懸濁液
4	ペンタエリスリットモノージステアレート(1:1) 300g	n-ブチルアクリレート 150g	AIBN 0.9g	—	80°C/4.5h	溶 液
5	ペンタエリスリットモノージステアレート(1:1) 380g	メチルメタクリレート 133.2g スチレン 88.8g	AIBN 2.95g	20g	80°C/7h	懸濁液
6	脂肪アルコール(C ₈ ~18)のステアリン酸エステル 195g	メチルメタクリレート 28.5g ブチルメタクリレート 19g スチレン 47.5g	AIBN 0.83g	10g	75°C/5h	懸濁液
7	脂肪アルコール(C ₁₆ /18)のフタル酸ジエステル 190g	メチルメタクリレート 85g エチルアクリレート 15g	AIBN 0.42g	10g	75°C/3.5h	懸濁液
8	脂肪アルコール(C ₈ ~18)のステアリン酸エステル 300g	メチルメタクリレート 142.5g エチルヘキシルアクリレート 7.5g	AIBN 0.6g	—	80°C/5h	懸濁液
9	ヘキサデシルアルコール 300g	n-ブチルアクリレート 150g	DA 1.66g	—	95°C/2.5h	溶 液
10	ステアリン酸アミド 133g	2-エチルヘキシルアクリレート 180g エチルアクリレート 20g	DA 4.0g	—	105°C/3.5h	溶 液

生成物の使用

上記実施例によって製造された生成物は良好な潤滑剤または分離剤である。実施例6および8による生成物はいわゆる「流動促進剤」として使用できる。即ちPVC加工時の内部潤滑性が促進され、可塑時間が短縮される。

実施例4による生成物の分離作用および潤滑作用は正確に調べた。この試験はベルシュトルフ社(Firma Berstorff)製の実験室用圧延機を用い、 450×220 mmの圧延測定のもとでおこなった。

a) 次の基準付加物を調製した。

PVC懸濁液(K値58)	100	重量部
ジオクチル錫チオグリコレート	1.5	重量部
カルシウムステアレート	0.2	重量部
潤滑剤	3.0	重量部

比較のためにペンタエリスリットモノ/ジステアレート2重量部とポリアクリレート樹脂(メチルメタクリレートとエチルアクリレートから得られる市販常套のコポリマー)1重量部との混合物を潤滑剤として使用した。

含有する。比較のために第2の試験においては実施例4による生成物を同量使用した。この場合、圧延分裂の生じる圧力を種々の回転数のもとで測定して次の結果を得た。

比較混合物(20Upm)	4.79 t
実施例4の生成物(20Upm)	4.62 t
比較生成物(30Upm)	4.92 t
実施例4の生成物(30Upm)	4.80 t
比較生成物(40Upm)	5.00 t
実施例4の生成物(40Upm)	4.93 t

c) 実施例7の生成物を用いて次の比較試験をおこなった。

基準付加物は次の成分から成る。

PVC懸濁液(K値58)	100	重量部
三塩基性硫酸鉛	2	重量部
カルシウムステアレート	0.3	重量部
潤滑剤	3	重量部

ブラーベンダー社(Firm Brabender)製プラスチックコーダーを用い、 165°C 、30 Upmのもとで混合物について試験した。この場合、比較の

第2の付加物では実施例4による生成物3重量部を用いた。

圧延機を用いて皮膜を調製し、圧延機上に付着するまでの時間を測定した。付着するまでの時間は比較混合物を用いた場合は1分間であったが、本発明による実施例4の生成物を用いた場合は38分間であった。圧延皮膜の熱安定性が失われたのでこの試験を中止した。圧延温度 200°C での試験をおこなった。

b) 次の基準付加物を調製した。

PVC懸濁液(K値60)	100	重量部
メチルメタクリレート、ブタジエンおよびスチレンから得られる混合ポリマー(市販の調節剤)	10	重量部
潤滑剤	2.5	重量部

この試験は圧延温度 195°C でおこなった。

比較混合物は潤滑剤としてグリセリンモノオレエート1重量部、オクチルフエノールの脂肪酸エステル0.5重量部、およびメチルメタクリレートとエチルアクリレートとのコポリマー1重量部を

ために潤滑剤として $\text{C}_{16/18}$ 脂肪アルコールのフタル酸ジエステル2重量部およびメチルメタクリレートとエチルアクリレートから得られる市販常套のコポリマー1重量部を使用した。

これに対し実施例7によって調製した生成物は3重量部使用した。潤滑作用が非常に大きいのでこの生成物を用いると所望により供試試料は可塑性を付与しないことが明らかになった。

同一条件下において、比較試料は2.7分後に可塑性を付与した。

特許出願人 ヘンケル・コマンドイットゲゼルシャフト・
アウフ・アクチエン

代理人 弁理士 青山 保 ほか1名